

W 2080-02

MICRO-POROUS FILM FOR NONAQUEOUS SOLVENT BATTERY SEPARATOR

Patent number: JP9180699
Publication date: 1997-07-11
Inventor: ADACHI MICHYUKI; HAMANAKA KATSUHIKO; SOGO HIROSHI
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- international: C08J9/228; H01M2/16; C08J9/00; H01M2/16; (IPC1-7): H01M2/16; C08J9/228
- european:
Application number: JP19950349469 19951222
Priority number(s): JP19950349469 19951222

Report a data error here

Abstract of JP9180699

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a micro-porous film having an excellent safety function and strength for a battery separator by forming it with a mixture of the prescribed quantities of a specific polyethylene copolymer and a polypropylene. **SOLUTION:** This micro-porous film is formed with a mixture of 55-84wt.% of a polyethylene copolymer having the viscosity average molecular weight of 500000-1000000, and which is copolymer containing α -olefin, preferably propylene, of 0.05-2mol%, and 16-45wt.% of PP of copolymer containing preferably ethylene-component of desirably 30wt.% or below. The PP having the melt index of 1g/10min or below is preferably used. The micro-porous film thus obtained preferably has the thickness of 50 μ m or below, the porosity of 20-80%, the bubble point value of 2-10kg/cm², the electrical resistance value of 2 Ω .cm² or below, the piercing strength of 300(g) or above, the longitudinal elastic modulus of 5000kg/cm² or above, the pore blocking temperature of 140 deg.C or below, and the film breaking temperature of 160 deg.C or above.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-180699

(43) 公開日 平成9年(1997)7月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16			H 0 1 M 2/16	P
C 0 8 J 9/228	C E S		C 0 8 J 9/228	C E S

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平7-349469	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成7年(1995)12月22日	(72) 発明者	安達 理行 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	濱中 克彦 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	十河 博 滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 清水 猛 (外2名)

(54) 【発明の名称】 非水溶媒系電池セパレーター用微多孔膜

(57) 【要約】

【解決手段】 粘度平均分子量が50万～100万の α -オレフィンとの共重合体でありかつ α -オレフィンを0.05～2mol%含むポリエチレン共重合体55～84重量%と、ポリプロピレン16～45重量%との混合物から成る非水溶媒系電池セパレーター用微多孔膜、 α -オレフィンがプロピレンである前記非水溶媒系電池セパレーター用微多孔膜、ポリプロピレンがエチレン成分を含むコポリマーである前記非水溶媒系電池セパレーター用微多孔膜、及び、ポリプロピレンとしてメルトインデックスが1g/10min以下のものを使用した前記非水溶媒系電池セパレーター用微多孔膜。

【効果】 本発明の微多孔膜は優れた安全性機能を有しており、非水溶媒系電池セパレーターとして使用されるのに適している。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粘度平均分子量が50万～100万の α -オレフィンとの共重合体であり且つ α -オレフィンを0.05～2mol%含むポリエチレン共重合体55～84重量%と、ポリプロピレン16～45重量%との混合物から成る非水溶媒系電池セパレーター用微多孔膜。

【請求項2】 α -オレフィンがプロピレンである請求項1記載の非水溶媒系電池セパレーター用微多孔膜。

【請求項3】 ポリプロピレンが、エチレン成分を含む共重合体である請求項1乃至2のいずれか1項記載の非水溶媒系電池セパレーター用微多孔膜。

【請求項4】 ポリプロピレンとして、メルトインデックスが1g/10min以下のものを使用した請求項1乃至3のいずれか1項記載の非水溶媒系電池セパレーター用微多孔膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた安全性機能及び強度を持つ非水溶媒系電池、特にリチウム一次電池、リチウムイオン二次電池及びリチウム二次電池等のセパレーター用微多孔膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】非水溶媒系電池セパレーター用途としてのポリオレフィン系セパレーターとしては種々のものが知られており、なかでもポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)単体のものが主流となっている。しかしながら、単一の樹脂のみの使用だとセパレーターの安全性機能としては不十分な点がある。なお、ここでいうセパレーターの安全性機能とは、電池の誤使用や充電機器等の故障等による過充電が起こり、電池内部で異常な温度上昇が起きた場合に、セパレーターが溶けて微孔を閉塞することにより異常反応を停止させ、さらなる温度上昇を抑える機能と、仮に電池内部でリチウム金属の融点近傍である180℃前後まで温度が上がってしまった場合においても、膜形状を保ち、正負極を隔離し続ける機能とを合わせ持つことを指している。

【0003】仮に、セパレーターがPEのみから成っている場合には、電池内部の温度が異常に上昇してしまうと、もはや膜形状を保てなくなり、破膜してしまい正負極の短絡を引き起こしてしまう。又、セパレーターがPPのみから成っている場合には、孔閉塞温度が高いため、温度上昇を速やかに止めることができなくなってしまう。

【0004】このようなことを克服する手段として、特開平4-126352号公報及び特開平4-206257号公報にはPEとPPを混合したセパレーターが開示されている。特に特開平4-206257号公報には直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)のような低融点のPEとPPとを混合することにより、孔閉塞温度が低くて且つ破膜温度の高い、即ち安全性機能に関して

は優れたセパレーターが得られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、LLDPEを含め低密度ポリエチレン(LDPE)を使用すると、融点が高いので孔閉塞温度を低くできるが、同時に強度低下もおこしてしまい、電池セパレーターとして使用するには種々の不具合が発生する。又、高密度ポリエチレン(HDPE)を使用すればLDPE使用時に比べ高強度にはなるが、融点が高いため孔閉塞温度が上昇してしまう。従って、優れた安全性機能を有し、且つ電池セパレーターとしての必要強度を備えたセパレーターを得ることは困難であった。

【0006】

【課題を解決するための手段】このような状況下において、本発明者は、安全性機能に優れ、且つ必要強度を備えた微多孔膜を開発すべく鋭意検討した結果、特定の粘度平均分子量及び密度を有するPEとPPをある特定の割合で混合すれば、安全性機能に優れ、且つ必要強度を兼ね備えた微多孔膜が得られることを知見した。

【0007】即ち、本発明の微多孔膜は、粘度平均分子量が50万～100万の α -オレフィンとの共重合体であり且つ α -オレフィンを0.05～2mol%含むポリエチレン共重合体55～84重量%と、ポリプロピレン16～45重量%との混合物から成る非水溶媒系電池セパレーター用微多孔膜、及びその際 α -オレフィンがプロピレンである非水溶媒系電池セパレーター用微多孔膜、及びポリプロピレンとしてエチレン成分を含む共重合体を使用したもの、及びメルトインデックスが1g/10min以下のポリプロピレンを使用した非水溶媒系電池セパレーター用微多孔膜、に関するものである。

【0008】本発明に用いられるPEは粘度平均分子量が50万から100万の間であることが必要である。PEの分子量が50万より小さいと必要な膜強度が得られず、100万を超えるようだと成形加工性が損なわれる。更に、本発明に用いられるPEは α -オレフィンと共重合させ、短鎖分枝を有するものであることが必要であり、且つ α -オレフィン含有量が0.05～2mol%の範囲であることが必要である。 α -オレフィンの含有量が0.05mol%より低いとポリエチレンの密度及び融点が高いため、膜融点が高くなってしまい、孔閉塞温度が高くなってしまい、 α -オレフィンの含有量が2mol%を超えるようだとポリエチレンの密度が低くなりすぎて、膜強度が損なわれてしまう。

【0009】 α -オレフィンの種類としては、プロピレン、ブテン-1、イソブテン、ヘキセン-1、オクテン-1等が挙げられ、特に規定はしないが、PPとの混合性を考慮した場合には、プロピレンであることが好ましい。PPとしては、PEとの混合性を考慮するとホモポリマーよりもエチレン成分と共重合させたコポリマーの方が好ましい。コポリマーとしては、エチレンプロピレ

ランダムコポリマーやブロックコポリマーであるが、ポリプロピレンの特性を維持するためには、コポリマー中のエチレン成分の含量は30重量%以下であることが好ましい。さらに膜強度及び高温時の耐熱性を考慮するとメルトインデックスは $1\text{g}/10\text{min}$ 以下のものが好ましい。

【0010】又、PEとPPの混合割合としては、PPが16～45重量%の範囲であることが必要である。PPが16重量%より低いとPE相の中でのPP同士のつながりが不十分なためか、高温時の耐熱性が得られない。又、PPが45重量%を超えると、PEが溶融した場合の孔の閉塞が不十分となり、孔閉塞温度が上昇してしまう。本発明における微多孔膜としては、厚さは $50\mu\text{m}$ 以下、空孔率は20～80%、バブルポイント値は $2\sim 10\text{kg}/\text{cm}^2$ 、電気抵抗値は $2\Omega\cdot\text{cm}^2$ 以下、突刺強度は300g以上、縦方向の弾性率が $500\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、孔閉塞温度は 140°C 以下、破膜温度は 160°C 以上であることが好ましい。

【0011】本発明における微多孔膜は、下記の(a)～(e)の工程を経ることによって製造される。

(a) ポリエチレン共重合体とポリプロピレンとを可塑剤、無機フィラー及び添加剤と共にスーパーミキサー等の混合機中で混合し、造粒する工程。

(b) (a)工程で得た粒状混合物を先端にT-ダイを装着した押出機中で溶融混練し、ダイスから押し出しシート状に成形する工程。

(c) (b)工程で得たシート状の成形物より、ハロゲン化炭化水素やアルコール等の有機溶剤を使用して可塑剤を抽出除去する工程。

(d) (c)工程で得た、ポリオレフィン樹脂と無機フィラーより成る成形物より、水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液等のアルカリ水溶液を使用して無機フィラーを抽出除去する工程。

(e) 可塑剤及び無機フィラーを抽出除去し、多孔質状となった成形物を、1枚のまま、或いは数枚重ねて、一軸或いは二軸に延伸処理する工程。

【0012】本発明の製造工程を更に詳しく説明する。工程(a)においてPEとPPとから成る混合ポリオレフィン、可塑剤、無機フィラーの合計重量に対する混合ポリオレフィンの割合は10～60重量%、可塑剤の割合は20～70重量%、無機フィラーの割合は10～40重量%の範囲である。混合ポリオレフィンの割合が10重量%未満では強度が低く、60重量%を超えると押出成形時の流動性が悪くなり成形加工が困難となる。可塑剤としては、フタル酸エステルやセバシン酸エステル

等のエステル類や流動パラフィン等が挙げられ、それらを単独で用いても或いは混合物として用いてもよい。可塑剤の割合が20重量%未満では空孔率が低く、高い透過性能を持った膜が得られない。又、70重量%を超えるとスーパーミキサー等での混合造粒やシート成形が困難となるし、強度も弱いものしか得られず好ましくない。無機フィラーとしては、シリカ、マイカ、タルク等が挙げられる。無機フィラーの割合が10重量%未満ではスーパーミキサー等での混合造粒が困難となり、40重量%を超えると押出成形時の流動性が悪くなるので好ましくない。

【0013】なお、PE、PP、可塑剤、無機フィラーの他に本発明を大きく阻害しない範囲で必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、アンチブロッキング剤等の各種添加剤を添加することができる。工程(e)において、二軸延伸する場合は、逐次二軸延伸でも同時二軸延伸でもどちらでもかまわない。又、延伸処理後に必要に応じて、ヒートセット等の熱処理を施してもかまわない。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例等により説明する。しかし、本発明はこれらの実施例等により何ら限定されるものではない。なお、本発明の微多孔膜についての諸特性は次の試験方法により評価した。

1. 粘度平均分子量：溶剤（デカリン）を用い、測定温度 135°C にて $[\eta]$ を測定し、次の(1)式により粘度平均分子量(Mv)を算出した。

$$[\eta] = 6.8 \times 10^{-4} M_v^{0.67} \quad (1)$$

2. メルトインデックス：ASTM D1238に準拠

【0015】3. α -オレフィン含有量： ^{13}C -NMR測定より得られる所与スペクトルにおいて、 α -オレフィン成分由来の共鳴強度ピークの積分値のモル換算量(A)を、(A)とエチレン単位由来の共鳴強度ピークの積分値のモル換算量(B)との和で除し、次に100を乗じることにより、 α -オレフィン含有量(mol%)を求める。

$$\alpha\text{-オレフィン含有量 (mol\%)} = (A) / [(A) + (B)] \times 100$$

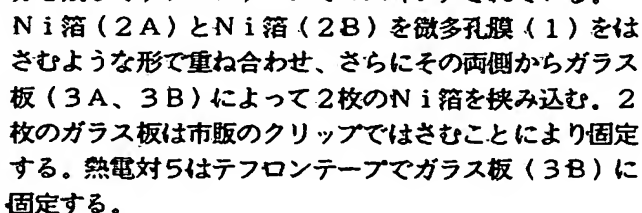
例えば、 α -オレフィンがプロピレンの場合、

$$(A) = (I_1 + I_2 + I_3 + I_4) / 3$$

$$(B) = (I_1 + I_2 + I_3 + I_4 + I_5 + I_6 + I_7) / 2$$

【0016】ここで、共鳴強度Iの右下の添字は、下式に示す構造式中の炭素原子の位置を表すものである。

【化1】



【0023】図2(A)に示した装置を用い、連続的に温度と電気抵抗値を測定する。なお、温度は25℃から200℃まで2℃/minの速度にて昇温させ、電気抵抗値は、1kHzの交流にて測定する。図3中に示すように、孔閉塞温度及び破膜温度とは微多孔膜(1)の電気抵抗値が $10^3 \Omega$ に達する時の温度と定義する。

【0024】(実施例1) PE-A32重量%、PP-A8重量%、フタル酸ジオクチル(DOP)42.4重量%、微粉シリカ17.6重量%をスーパーミキサー中で混合造粒した後、Tダイを装着した二軸押出機にて混練・押出し厚さ100 μ mのシート状に成形した。該成形物を塩化メチレン中に浸漬しDOPを抽出除去した後、水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬しシリカを抽出除去し微多孔膜とした。該微多孔膜を1枚のまま120℃に加熱のもと、縦方向に4倍延伸した後、横方向に1.5倍延伸した。使用したPE-AとPP-Aの特性を表1及び2に、得られた微多孔膜の物性を表3及び図3-(A)中に示す。

【0025】(実施例2) PE-A28重量%、PP-A12重量%を使用したこと以外は実施例1と同様である。使用したPE-AとPP-Aの特性を表1及び2に、得られた微多孔膜の物性を表3に示す。

(実施例3) PE-A24重量%、PP-A16重量%を使用したこと以外は実施例1と同様である。使用したPE-AとPP-Aの特性を表1及び2に、得られた微多孔膜の物性を表3及び図3-(A)中に示す。

【0026】(実施例4) PE-B32重量%、PP-A8重量%を使用したこと以外は実施例1と同様である。使用したPE-BとPP-Aの特性を表1及び2に、得られた微多孔膜の物性を表3に示す。

(実施例5) PE-A32重量%、PP-A8重量%、フタル酸ジオクチル(DOP)42.4重量%、微粉シリカ17.6重量%をスーパーミキサー中で混合造粒した後、Tダイを装着した二軸押出機にて混練・押出し、厚さ80 μ mのシート状に成形した。該成形物を塩化メチレン中に浸漬しDOPを抽出除去した後、水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬しシリカを抽出除去し微多孔膜とした。該微多孔膜を2枚重ねて120℃に加熱のもと、縦方向に5倍延伸した後横方向に1.5倍延伸した。使用したPE-AとPP-Aの特性を表1及び2に、得られた微多孔膜の物性を表3に示す。

【0027】(比較例1) PE-A40重量%、DOP42.4重量%、微粉シリカ17.6重量%を使用した

こと以外は実施例1と同様である。使用したPE-Aの特性を表1に、得られた微多孔膜の物性を表3及び図3-(B)中に示す。

(比較例2) PE-A36重量%、PP-A4重量%、DOP42.4重量%、微粉シリカ17.6重量%を使用したこと以外は実施例1と同様である。使用したPE-A、PP-Aの特性を表1に、得られた微多孔膜の物性を表3及び図3-(B)中に示す。

【0028】(比較例3) PE-A16重量%、PP-A24重量%を使用したこと以外は実施例1と同様である。使用したPE-AとPP-Aの特性を表1及び2に、得られた微多孔膜の物性を表3及び図3-(B)に示す。

(比較例4) PE-C32重量%、PP-A8重量%を使用したこと以外は実施例1と同様である。使用したPE-CとPP-Aの特性を表1及び2に、得られた微多孔膜の物性を表3に示す。

【0029】(比較例5) PE-D20.7重量%、PP-B2.3重量%、DOP56.7重量%、微粉シリカ20.3重量%をスーパーミキサー中で混合造粒した後、Tダイを装着した二軸押出機にて混練・押出し厚さ100 μ mのシート状に成形した。該成形物を塩化メチレン中に浸漬しDOPを抽出除去した後、水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬しシリカを抽出除去し微多孔膜とした。該微多孔膜を1枚のまま120℃に加熱のもと、縦方向に2.8倍延伸した。得られた微多孔膜の物性を表1に示す。使用したPE-D、PP-Bの特性を表1及び2に、得られた微多孔膜の物性を表3に示す。

【0030】(比較例6) PE-E20.7重量%、PP-C2.3重量%、DOP56.7重量%、微粉シリカ20.3重量%をスーパーミキサー中で混合造粒した後、Tダイを装着した二軸押出機にて混練・押出し厚さ100 μ mのシート状に成形した。該成形物を塩化メチレン中に浸漬しDOPを抽出除去した後、水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬しシリカを抽出除去し微多孔膜とした。該微多孔膜を1枚のまま120℃に加熱のもと、縦方向に4.2倍延伸した。得られた微多孔膜の物性を表1に示す。使用したUHMWPE、PE-E、PP-Cの特性を表1及び2に、得られた微多孔膜の物性を表3に示す。

【0031】

【表1】

表1-PE特性表

	α オレフィン種	α オレフィン含量 mol%	密度 g/cm ³	Mv ×10 ⁴
PE-A	プロピレン	1.4	0.930	80
PE-B	1-ブテン	1.0	0.934	65
PE-C	プロピレン	1.6	0.929	40
PE-D	—	—	0.943	80
PE-E	—	—	0.958	30

【0032】

【表2】

表2-PP特性表

		密度 g/cm ³	MI g/10min
PP-A	コポリマー	0.9	0.5
PP-B	ホモポリマー	0.9	8
PP-C	ホモポリマー	0.9	0.5

【0033】

【表3】

表3—微多孔膜物性表

	ポリマー組成/重量%								膜厚 μ	吸水率 %	吸水率 μ/cf	電気抵抗 Ω-cf	重量 g	電力消費率 W/cf	
	PE-A	PE-B	PE-C	PE-D	PE-E	PP-A	PP-B	PP-C							
実施例 1	80					20			135	165	28	55	4.8	1.2	5500
実施例 2	70					30			136	176	26	53	4.8	1.3	5200
実施例 3	60					40			138	180	24	51	5.0	1.5	5200
実施例 4		80				20			137	168	27	55	4.8	1.1	5400
実施例 5	80					20			137	170	25	48	4.8	1.1	5400
比較例 1	100								136	143	26	57	4.6	1.2	5600
比較例 2	90					10			136	144	25	57	4.8	1.2	5500
比較例 3	40					60			155	186	25	50	5.1	1.5	6000
比較例 4		80				20			134	165	27	55	4.8	1.2	4700
比較例 5			80				10		145	150	26	60	4.3	1.1	4700
比較例 6				90				10	140	152	24	60	4.3	1.1	4500

【0034】

【発明の効果】本発明の微多孔膜は優れた安全性機能を有しており、非水溶媒系電池セパレーターとして使用されるのに適している。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の微多孔膜の電気抵抗を測定するためのセルの概略図。

【図2】本発明において定義する孔閉塞温度と破膜温度

を測定する装置の概略図。(A)は測定装置の構成図、(B)、(C)は微多孔膜をテープでとめたNi箔。

【図3】実施例1、3及び比較例1、2、3中の孔閉塞温度及び破膜温度の測定図。

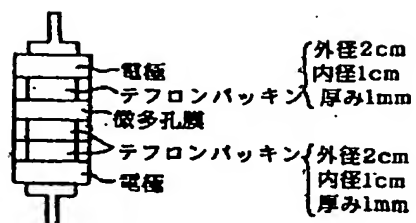
【符号の説明】

- 1 : 微多孔膜
2A、2B : Ni箔
3A、3B : ガラス板

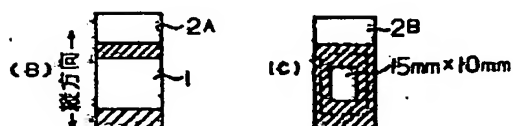
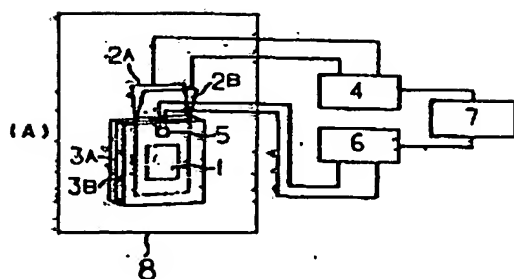
- 4 : 電気抵抗測定装置
- 5 : 熱電対
- 6 : 温度計

- 7 : データコレクター
- 8 : オープン

【図1】



【図2】



{図3}

